

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-143350

(43)Date of publication of application : 03.06.1997

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
C08K 3/04
C08K 5/15
C08K 5/3492
C08K 5/521
C08K 7/14

(21)Application number : 07-332741

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.1995

(72)Inventor : KOYAMA HIROSHI
HIROBE KAZUFUMI

(54) FLAME-RETARDANT POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant polyester resin composition which is free from any halogen, has high flame retardancy, excellent mechanical strengths, impact resistance, heat resistance, humidity resistance, flowability, heat stability and blackness and scarcely undergoes a viscosity change even when it stays at high temperatures.

SOLUTION: This flame-retardant polyester resin composition comprises 15-97wt.% thermoplastic polyester resin, 2-35wt.% melamine/cyanuric acid adduct, 0.05-10wt.% compound having two or more functional groups, 1-30wt.% phosphorus flame retardant, 0.01-0.4wt.% carbon black having a mean particle diameter of 0.2 μ m or below and a dibutyl phthalate absorption of 400ml/100g or below and 0-50wt.% (the total is 100wt.%) glass fiber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-143350[✓]

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	K J Z		C 0 8 L 67/02	K J Z
C 0 8 K 3/04	K J Q		C 0 8 K 3/04	K J Q
5/15	K J W		5/15	K J W
5/3492			5/3492	
5/521	K K D		5/521	K K D
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-332741

(22)出願日 平成7年(1995)11月27日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 小山 央

兵庫県尼崎市東園田町9-41-1

(72)発明者 広部 和史

大阪府大阪市北区本庄西3丁目2-25-307

(74)代理人 弁理士 伊丹 健次

(54)【発明の名称】 難燃性ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 非ハロゲンでかつ高度な難燃性、優れた機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性、流動性、熱安定性、耐トラッキング性、黒色性を有するとともに高温で滞留させても粘度変化の起こりにくい難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂15～97重量%、(B) メラミン・シアヌル酸付加物2～35重量%、(C) 官能基を2個以上有する化合物0.05～10重量%、(D) リン系難燃剤1～30重量%、(E) 平均粒径が0.2μm以下でかつジブチルフタレート吸油量が400ml/100g以下であるカーボンプラック0.01～0.4重量%、及び(F) ガラス繊維0～50重量% (合計で100重量%) からなる。

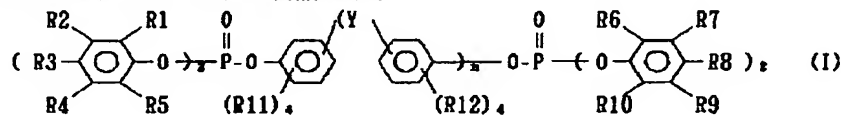
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A)～(F) (合計で100重量%) からなることを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物。

(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂15～97重量%、
(B) メラミン・シアヌル酸付加物2～35重量%、
(C) 官能基を2個以上有する化合物0.05～10重量%、(D) リン系難燃剤1～30重量%、(E) 平均粒径が0.2μm以下でかつジブチルフタレート吸油量が400ml/100g以下であるカーボンブラック0.01～0.4重量%、(F) ガラス繊維0～50重量%。

【請求項2】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂がポリ



(式中、R1～R12はそれぞれ独立して水素原子またはC1～C4のアルキル基、Yは直接結合またはC1～C3のアルキレン基、-S-、-SO₂-, -O-, -CO-もしくは-N=N-である2価の結合基、nは0または1を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非ハロゲンでかつ高度な難燃性、優れた機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性、流動性、熱安定性、耐トラッキング性、黒色性を有するとともに高温で滞留させても粘度変化の起こりにくい難燃性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアルキレンテレフタレートなどに代表される熱可塑性ポリエステル樹脂は、その優れた特性から電気及び電子機器部品ならびに自動車部品などに広く使用されている。近年、特に電気および電子機器部品分野では、火災に対する安全性確保するため、UL-94 (米国アンダーライターズラボラトリー規格) V-0に適合するような高度な難燃性が要求される例が多く、このため種々の難燃剤が検討されている。

【0003】 熱可塑性ポリエステル樹脂に難燃性を付与する場合、一般的に、難燃剤としてハロゲン系難燃剤が、必要に応じて三酸化アンチモン等の難燃助剤と併用して用いられている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤は難燃化効果は大きいものの、樹脂加工時にハロゲン系難燃剤の分野によって生成したハロゲン化合物がコンパウンド用押出機のシリンダーや成形用金型の表面などを腐食させたり、また電気・電子部品用途においては金属部品を腐食させ、接点不良や導通不良等のトラブルを引き起こしたりする。このため、ハロゲン系難燃剤を全く使用しないで難燃化する方法が検討されている。このよう

2

アルキレンテレフタレート樹脂である請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂である請求項2記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 (C) 官能基を2個以上有する化合物がジエポキシ化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 (D) リン系難燃剤が下記一般式(I)で表される化合物である請求項1～4のいずれか1項に記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【化1】

マグネシウム等の無機系難燃剤が知られている。しかしながら、これら無機系難燃剤は、その難燃化効果が著しく小さいため、高度な難燃性を得るためには多量に添加する必要があり、このため樹脂本来の特性が損なわれるという問題があった。

【0004】 一方、ハロゲンを含まない難燃剤として、リン系難燃剤や、トリアジン化合物 (例えばメラミン・シアヌル酸付加物) 等のチッソ系難燃剤の使用が種々検討されている。リン系難燃剤に関しては、一般的なものにトリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等があげられるが、熱可塑性ポリエステル樹脂の耐熱性や物性の低下、高温条件下におけるこれらリン系難燃剤の揮発、ブリードの問題があるため、近年リン酸エステルの縮合物等比較的分子量の大きいリン系難燃剤が検討されている。このようなリン系難燃剤を使用した難燃性樹脂組成物としては特公昭51-19858号公報、特公昭51-39271号公報、特開昭52-102255号公報等があげられる。

【0005】 一方、トリアジン化合物等のチッソ系難燃剤を使用した難燃性樹脂組成物としては、例えば特開昭50-105744号公報、特公昭60-33850号公報、特公昭59-50184号公報、特公昭62-39174号公報等があげられ、難燃性ととも電気的性質、潤滑性、可塑性、着色性、表面平滑性、染色性をも改善する方法が開示されている。さらに、UL-94 V-0に適合するような高度な難燃性を達成するために、両者の難燃剤を併用する方法が種々検討されており、例えば、特開平3-281652号公報にはポリアルキレンテレフタレート樹脂にメラミン・シアヌル酸付加物とリン系難燃剤を併用する方法が開示されている。また、特開平5-70671号公報や特開平6-157880号公報には、メラミン・シアヌル酸付加物ととも

に特定のリン系難燃剤を使用することにより、難燃性、有毒ガスの発生、腐食性を改善する方法が開示されている。特開平5-287119号公報では、特定の平均粒子径を有するトリアジン化合物を使用することにより、成形品の表面性をも改善する方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、トリアジン化合物等のチッソ系難燃剤を、高度な難燃性を達成するために必要な量を添加した場合に、熱可塑性ポリエステル樹脂との相溶性が低いために、機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性、流動性などの特性が損なわれるという問題があった。この問題に対し、本発明者らは官能基を2個以上有する化合物を併用することにより、上記問題を改善した難燃性樹脂組成物が得られることを見いだした（特開平7-196843号公報、特願平5-338036号公報、特願平6-251926号公報）。しかしながら、この方法では得られた樹脂を高温で長時間滞留させると、樹脂の粘度が上昇し、流動性が徐々に悪化してしまう問題があった。また、高度な電気的性質が要求される分野の中でも、ブレーカー部品、モーター部品、電源コンセント等の用途においては、部品組立工程における識別色として、とりわけ黒色に着色した樹脂組成物が要求される場合が多々あるが、この要求に応えるべく、従来黒色顔料としてごく一般的なカーボンブラックを配合したところ、樹脂組成物の電気的性質、特に耐トラッキング性が著しく低下し、その結果、耐トラッキング性と黒色度のバランス化が極めて困難になることが判明した。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上のような問題を改善するべく鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに、熱可塑性ポリエステル樹脂にリン系難燃剤、メラミン・シアヌル酸付加物、官能基を2個以上有する化合物を併用するとともに、特定のカーボンブラックを使用することで上記諸問題が改善され、非ハロゲンでかつ高度な難燃性、優れた機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性、流動性、熱安定性、耐トラッキング性、黒色性を有するとともに高温で滞留させても粘度変化の起こりにくい難燃性樹脂組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、下記成分(A)～(F)（合計で100重量%）からなることを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物を内容とするものである。

- (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂 15～97重量%、
- (B) メラミン・シアヌル酸付加物 2～35重量%、
- (C) 官能基を2個以上有する化合物 0.05～10重量%、
- (D) リン系難燃剤 1～30重量%、
- (E) 平均粒径が0.2μm以下でかつジブチルフタレート吸油量が400ml/100g以下であるカーボンブラック 0.

01～0.4重量%、(F) ガラス繊維 0～50重量%。

【0009】本発明で使用する熱可塑性ポリエステル樹脂(A)とは、酸成分としてテレフタル酸などの2価の酸またはエステル形成能を持つそれらの誘導体を用い、グリコール成分として炭素数2～10のグリコール、その他の2価のアルコールまたはエステル形成能を持つそれらの誘導体などを用いて得られる飽和ポリエステル樹脂をいう。これらの中でも加工性、機械的性質、電気的性質、耐熱性などのバランスに優れるという点で、ポリアルキレンテレフタレート樹脂が好ましい。これらポリアルキレンテレフタレート樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリヘキサメチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂があげられ、これらの中でも耐熱性、耐薬品性が優れる傾向にあるという点で特にポリエチレンテレフタレート樹脂が好ましい。

【0010】本発明で使用する熱可塑性ポリエステル樹脂(A)は、必要に応じ、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下の割合で、他の成分を共重合することができる。共重合成分としては、公知の酸成分、アルコール成分及び／またはフェノール成分、あるいはエステル形成能をもつこれらの誘導体を使用できる。酸成分としては炭素数8～22の2価以上の芳香族カルボン酸、炭素数4～12の脂肪族カルボン酸、さらには炭素数8～15の脂環式カルボン酸、及びエステル形成能をもつこれらの誘導体等があげられる。具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタンアントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マレイン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、およびエステル形成能を有するこれらの誘導体等があげられる。

【0011】アルコール成分及び／またはフェノール成分としては、炭素数3～15の2価以上の脂肪族アルコール、炭素数6～20の2価以上の脂環式アルコール、炭素数6～40の2価以上の芳香族アルコールまたはフェノール、及びエステル形成能をもつこれらの誘導体等があげられる。具体的には、プロパングリオール、ブタングリオール、ヘキサングリオール、デカングリオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサングリオール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ヒドロキノン、グリセリン、ペンタエリスリトール、及びエステル形成能をもつ

5

これらの誘導体等があげられる。また、p-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシ酸、及びエステル形成能をもつこれらの誘導体、ε-カプロラク톤等の環状エステル等も使用することができる。

【0012】さらにポリオキシアルキレングリコール単位を一部共重合させてもよい。ポリオキシアルキレングリコールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、及びこれらのランダムまたはブロック共重合体、ビスフェノール化合物のアルキレングリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、及びこれらのランダムまたはブロック共重合体等）付加物等の変性ポリオキシアルキレングリコール等があげられる。これらの中では、共重合時の熱安定性が良好で、本発明の樹脂組成物からえられる成形品の耐熱性があまり低下しにくい等の理由から、分子量が500～2000のビスフェノールAのポリエチレングリコール付加物が特に好ましい。これら熱可塑性ポリエステル樹脂（A）は単独または2種以上併用され、その量は15～97重量%、好ましくは20～90重量%である。15重量%未満では熱可塑性ポリエステル樹脂が本来有する優れた特性を発揮することができず、97重量%を越えると本発明の目的である優れた特性を付与した難燃性ポリエステル樹脂組成物を得ることができない。

【0013】上記熱可塑性ポリエステル樹脂の製造方法は、公知の重合方法、例えば熔融重縮合、固相重縮合、溶液重合等によって得ることができる。また、重合時に樹脂の色調を改良するため、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸トリメチル、リン酸メチルジエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリイソプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル等の化合物の1種又は2種以上を添加してもよい。

【0014】さらに、得られた熱可塑性ポリエステル樹脂の結晶化度を高めるために、重合時に、通常よく知られた有機または無機の各種結晶核剤を、単独または2種以上併用して用いてもよい。

【0015】前記熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度（フェノール/テトラクロロエタンが重量比で1/1の混合溶媒中、25℃で測定）は0.4～1.2であるのが好ましく、特に0.6～1.0であるのが好ましい。前記固有粘度が0.4未満では機械的強度や耐衝撃性が低下する傾向があり、1.2を超えると流動性が低下する傾向があり、好ましくない。

【0016】本発明で使用するメラミン・シアヌル酸付加物（B）とは、メラミン（2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン）とシアヌル酸（2, 4, 6-トリヒドロキシー-1, 3, 5-トリアジン）及び/またはその互変異体が形成する化合物である。メラミン・シ

6

アヌル酸付加物は、メラミンの溶液とシアヌル酸の溶液を混合して塩を形成させる方法や一方の溶液に他方を加えて溶解させながら塩を形成させる方法等によって得ることができる。メラミン・シアヌル酸の混合比には特に限定はないが、熱可塑性ポリエステル樹脂の熱安定性を損ないにくいためには等モルに近い方がよく、特に1:1が好ましい。また、添加する熱可塑性ポリエステル樹脂の成形加工性、物性を低下させにくい等の理由から、メラミン・シアヌル酸付加物（B）の平均粒径は0.01～100μmが好ましく、特に0.5～10μmが好ましい。メラミン・シアヌル酸付加物の添加量は2～35重量%、好ましくは5～30重量%である。2重量%未満では難燃性、耐トラッキング性が低下し、35重量%を超えると機械的強度、耐衝撃性が低下する。

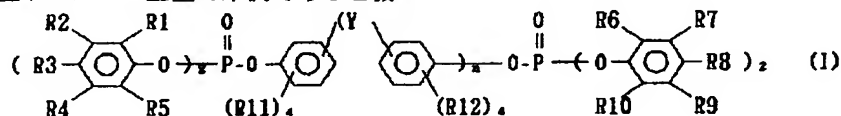
【0017】本発明で使用する官能基を2個以上有する化合物（以下、官能基含有化合物という）（C）は、メラミン・シアヌル酸付加物（B）によって難燃性、電気的性質、潤滑性、可塑性、着色性、平面平滑性、染色性を付与された熱可塑性ポリエステル樹脂の機械的強度、耐衝撃性、耐湿性、耐熱性等をあまり低下させないために使用するものである。前記官能基含有化合物（C）は、メラミン・シアヌル酸付加物（B）と熱可塑性ポリエステル樹脂（A）との親和性、相溶性を改善し、その結果、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）中でのメラミン・シアヌル酸付加物（B）の分散性および密着性を改善しているものと考えられる。前記官能基含有化合物（C）における官能基の種類としては、エポキシ基、カルボン酸無水物基、イソシアネート基、オキサゾリン基、カルボジイミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、アジリジニル基、シアネート基があげられ、これらの基は1種又は2種以上含まれていてもよい。前記官能基含有化合物（C）における官能基の数としては、前述のごとく2個以上であることがメラミン・シアヌル酸付加物（B）と熱可塑性ポリエステル樹脂（A）との結合性の観点から必要であるが、2～3個であることが特に好ましい。

【0018】前記官能基含有化合物（C）の具体例をあげると、エポキシ基を有する化合物としては、例えばビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェニル型、フェノールノボラック型、ポリグリシジルアミン型等のエポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジル等のジグリシジル化合物等が、また酸無水物基を有する化合物としては、例えば無水ピロメリット酸、無水メリット酸等の酸無水物基を2個以上有する化合物等が、またイソシアネート基を有する化合物としては、例えばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物が、またオキサゾリン基を有する化合物としては、例えば2, 2'-(1, 3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2,

7

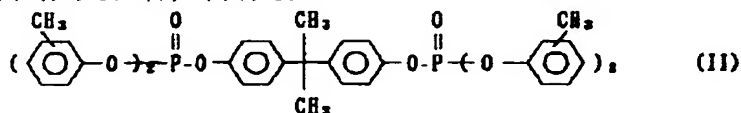
2'-（1，4-フェニレン）-ビス（2-オキサゾリン）等のビスオキサゾリン化合物が、またカルボジイミド基を有する化合物としては、例えば、フェニレンジイソシアネートやトルエンジイソシアネート等が誘導されるカルボジイミド化合物が、またアルデヒド基を有する化合物としては、例えば1，4-ジアルデヒドベンゼン等のジアルデヒド化合物が、またカルボキシル基を有する化合物としては、例えばテレフタル酸、ジフェン酸等のジカルボン酸化合物が、またアジリジニル基を有する化合物としては、例えばトリシアジリジニルホスフィンオキシド、トリメチロールプロパントリーβ-アジリジニルプロピオネート等のジアジリジニル化合物があげられる。これらは単独または2種以上組み合わせて用いてもよい。前記官能基含有化合物（C）の中でも、メラミン・シアヌル酸付加物（B）と熱可塑性ポリエステル樹脂（A）との結合性の観点から特にジエポキシ化合物が好ましい。

【0019】前記官能基含有化合物（C）の分子量等について特に限定は無いが、成形加工中での揮発性とメラミン・シアヌル酸付加物（B）および熱可塑性ポリエステル樹脂（A）との結合性の観点から分子量は100～1000のものが好ましく、また作業性の観点から常温での粘度が1000ポイズ以下の液体または常温で粉体のものが好ましい。これら官能基含有化合物（C）の添加量は、0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。添加量が0.05重量%未満であると機



【0023】（式中、R1～R12はそれぞれ独立して水素原子またはC1～C4のアルキル基、Yは直接結合またはC1～C3のアルキレン基、-S-、-SO₂-、-O-、-CO-もしくは-N=N-である2価の結合基、nは0または1を示す。）で表される縮合リン酸エステルが好ましい。前記一般式（I）中、R1～R5のうち少なくとも1つの基が炭素数1～4のアルキル基及び／またはR6～R10のうち少なくとも1つの基が炭素数1～4のアルキル基である場合は、より一層熱安定性が優れるという理由で特に好ましい。また、この場合は分子量が大きくなるため、より一層揮発性が低くなるという点からも好ましい。

【0024】前記縮合リン酸エステルの具体例としては、例えば、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェート、ハイドロキノビス（ジフェニル）ホスフェート、ビスフェノールAビス（ジフェニル）ホスフェー



8

械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性が低下し、10重量%を超えると作業性、流動性が低下し、高温滞留時の粘度変化が大きくなる。

【0020】本発明で使用するリン系難燃剤（D）としては、分子中にリン原子を含み、熱可塑性ポリエステル樹脂の成形加工中における分解、揮散が少ないものであれば特に制限はなく、例えば、炭素数1～12、好ましくは1～8の直鎖または分岐した脂肪族基、芳香族基、脂環式基を有するアルコールまたはフェノールのホスフェート化合物、ホスホネート化合物等の有機リン系化合物、含窒素有機リン系化合物、無機リン系化合物等があげられる。前記リン系難燃剤（D）の具体例としては、例えば、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート等のモノリン酸エステル、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アミド、赤リン、リン酸グアニジン、ジアルキルヒドロキシメチルホスホネート、例えば後述する一般式（I）で表されるような縮合リン酸エステル等があげられる。

【0021】前記リン系難燃剤の中でも、成形加工時にそれ自体が低揮発性でかつ熱安定性が良好で、しかも熱可塑性ポリエステル樹脂（A）の熱安定性、物性を損なにくい等の理由から一般式（I）：

【0022】

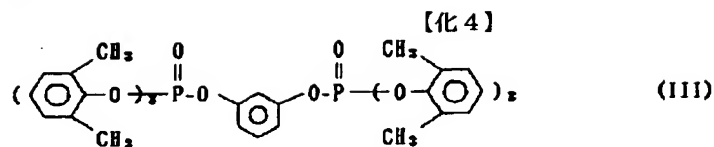
【化2】

ト、レゾルシノールビス（ジクレジル）ホスフェート、ハイドロキノビス（ジクレジル）ホスフェート、下記一般式（II）で表されるビスフェノールAビス（ジクレジル）ホスフェート（以下、BABC Pという）、下記一般式（III）で表されるレゾルシノールビス（ジ-2，6-キシリル）ホスフェート（以下、RBXPという）、下記一般式（IV）で表されるハイドロキノビス（ジ-2，6-キシリル）ホスフェート（以下、HqBXPという）、ビスフェノールAビス（ジ-2，6-キシリル）ホスフェートおよびこれらの縮合物があげられる。これらの中でも、BABC P、RBXPおよびHqBXPが、熱安定性に優れかつ低揮発性であるため、特に好ましい。

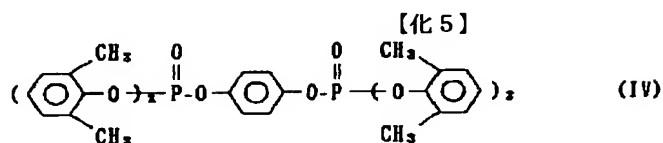
【0025】

【化3】

【0026】



【0027】



【0028】上記リン系難燃剤 (D) の添加量は 1～30 重量%、好ましくは 2～20 重量%である。添加量が 1 重量%未満であると難燃性、流動性が低下し、30 重量%を超えると機械的強度、耐衝撃性、耐熱性が低下する。

【0029】本発明で使用するカーボンブラック (E) としては、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の公知の方法によって製造されるものを使用することができる。前記カーボンブラック (E) のジブチルフタレート吸油量 (アイソトープメーターを使用し、粉末状カーボンブラックにジブチルフタレートを添加した時の最大トルク 70% から求めたカーボンブラック 100g 当りのジブチルフタレート量) は、400ml/100g 以下、好ましくは 350ml/100g 以下である。カーボンブラック (E) のジブチルフタレート吸油量が 400ml/100g を超えると機械的強度、難燃性が低下する。前記カーボンブラック (E) の平均粒径は 0.2μm 以下、好ましくは 0.15μm である。カーボンブラック (E) の平均粒径が 0.2μm を超えると黒色性が低下する。カーボンブラック (E) の添加量は、0.01～0.4 重量%、好ましくは 0.05～0.3 重量%である。添加量が 0.01 重量%未満であると黒色性が低下し、0.4 重量%を超えると耐トラッキング性が低下する。

【0030】また、作業性を高めるために、予め多量のカーボンブラックを熱可塑性ポリエステル樹脂及び/または本発明の効果を損なわない範囲でその他の樹脂と混練し、これを本発明の難燃性樹脂組成物に混合してもよい。また、予め混練する際には、樹脂の劣化を防ぐために各種安定剤を添加してもよい。

【0031】カーボンブラックと樹脂とを予め混合する際には、樹脂とカーボンブラックとの割合は、5 重量%/95 重量%～70 重量%/30 重量%が好ましい。5 重量%/95 重量%よりもカーボンブラックが少ないと予め混練することにより樹脂の劣化が進行し、70 重量%/30 重量%よりもカーボンブラックが多いと混練時の加工が困難になり好ましくない。

【0032】特に、黒色性をさらに向上させる必要がある場合は、カーボンブラック以外の黒顔料を併用することができる。ただし、この場合、上記黒顔料は、添加に

より本発明の難燃性樹脂組成物の耐トラッキング性を低下させないことが必要である。カーボンブラック以外の黒顔料として一般的に使用されている化合物のなかでも、本発明の難燃性樹脂組成物の耐トラッキング性を低下させずに黒色性を向上できる黒顔料として、無機系黒顔料としてはチタンブラックと一般に称される酸化チタン系化合物、酸化コバルト系化合物、鉄黒と一般に称される酸化鉄系化合物等の金属酸化物系黒顔料が、また有機系黒顔料としてはアジン系化合物およびその変性物が使用できる。前記カーボンブラック以外の黒顔料は、カーボンブラックに加え、単独または 2 種以上併用してもよい。

【0033】本発明で、必要に応じて使用するガラス繊維は (F) は、通常一般的に使用されている公知のガラス繊維を用いることができるが、作業性の観点で、集束剤にて処理されたチョップドストランドガラス繊維を用いるのが好ましい。また、樹脂とガラス繊維との密着性を高めるため、ガラス繊維の表面をカップリング剤で処理したものが好ましく、バインダーを用いたものであってもよい。

【0034】前記カップリング剤としては、例えば、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物が、またバインダーとしては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が好ましく使用されるが、これらに限定されるものではない。これらガラス繊維は単独または 2 種以上併用することができる。

【0035】前記ガラス繊維 (F) の繊維径は 1～20 μm、繊維長は 0.01～50mm が好ましい。繊維径が 1 μm 未満であると添加しても期待するような補強効果が得られない傾向があり、20 μm を超えると流動性や成形品表面性が低下する傾向があり、好ましくない。繊維長が 0.01mm 未満であると添加しても期待するような樹脂補強効果が得られない傾向があり、50mm を超えると流動性や成形品表面性が低下する傾向があり、好ましくない。

【0036】前記ガラス繊維 (F) の使用量は、0～50 重量%であり、1～48 重量%が好ましく、5～45 重量%が特に好ましい。使用量が 50 重量%を超えると流動性が低下する。

【0037】本発明の難燃性樹脂組成物には、必要に応じて、さらに他の難燃剤、特にマグネシウム系、スズ系、亜鉛系化合物等を含有する無機系難燃剤、難燃補助剤、強化剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、結晶核剤、帯電防止剤、充填剤、滑剤、可塑剤、他のポリマー等の各種無機系ないし有機系化合物の1種又は2種以上を本発明の目的を損なわない程度に配合することができる。

【0038】本発明の難燃性樹脂組成物は種々の方法で混合して製造することができる。例えば、通常の攪拌混合機に各成分、添加剤を入れて、攪拌混合し、さらに押出機で熔融混練する方法等で得ることができる。ガラス繊維の添加方法は特に限定はないが、優れた補強効果が得られるという理由で、ガラスフィーダーを用いて、押出機途中から添加する方法が好ましい。この各成分を攪拌混合する方法としては、作業の簡便性ならびにメラミン・シアヌル酸付加物(B)と官能基含有化合物(C)との結合性を損なにくいという理由から、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)と官能基含有化合物(C)とを攪拌混合した後、残りの成分を混合することが好ましい。なお、リン系難燃剤(C)が液体である場合は、押出機の途中から液体供給ポンプ等を用いて添加することが好ましい。

【0039】また、まず官能基含有化合物(C)でメラミン・シアヌル酸付加物(B)の表面処理を行った後、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)およびリン系難燃剤(D)と混合してもよい。メラミン・シアヌル酸付加物(B)をあらかじめ官能基含有化合物(C)で表面処理すると、官能基含有化合物(C)の使用によるメラミン・シアヌル酸付加物(B)と熱可塑性ポリエステル樹脂(A)との親和性および相溶性を改善し、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)中でのメラミン・シアヌル酸付加物(B)の分散性および密着性の改善効果に対する信頼性が向上する。

【0040】前記表面処理の方法は、メラミン・シアヌル酸付加物(B)、官能基含有化合物(C)を使用する限り特に限定はなく、通常は無機充填剤等の表面処理で行われる方法等を用いることができる。例えば、高速攪拌ミキサー、フラッシュミキサー、エアブレンダー、リボンブレンダー、ダブルコーンミキサー、V字型ミキサー、バグミキサー、ロータリーミキサー等の混合機にメラミン・シアヌル酸付加物(B)と官能基含有化合物(C)またはその溶媒希釈液とを入れ、5~20分混合した後、必要に応じて乾燥することによって官能基含有化合物(C)で表面処理されたメラミン・シアヌル酸付加物(B)が得られる。また、メラミン・シアヌル酸付加物(B)を溶媒に分散させてスラリー状とし、これを攪拌しながら官能基含有化合物(C)を加え、前記混合機にて攪拌後、分別して、乾燥することによっても、さらに、例えば高温状態にあるメラミン・シアヌル酸付加

物(B)に官能基含有化合物(C)の溶媒希釈液をスプレーにより添加することによっても得ることができる。

【0041】前記方法の中でも、作業の簡便性ならびにメラミン・シアヌル酸付加物(B)と官能基含有化合物(C)との結合性を損なにくいという理由から、高速攪拌ミキサーにメラミン・シアヌル酸付加物(B)と官能基含有化合物(C)とを入れて混合する方法が好ましい。上記方法で得られる官能基含有化合物(C)で表面処理されたメラミン・シアヌル酸付加物(B)の平均粒径は0.01~100 μ mが好ましく、特に0.5~10 μ mが好ましい。

【0042】本発明の組成物は各種の成形法により種々の形態、例えば各種成形品、シート、パイプ、ボトル等の成形することができる。また、本発明の組成物は高度な難燃性を有し、かつその他の特性とのバランスが良好であるため、家電、OA機器等の電子・電気部品等の射出成形品等に好適に使用される。特に、優れた絶縁破壊強度、耐アーク性、耐トラッキング性等の電気特性を活かした用途として、ブレーカー部品、スイッチ部品、モーター部品、イグニッションコイルケース、電源プラグ、電源コンセント、コイルボビン、コネクタターミナル、ヒューズケース等に好適に使用される。

【0043】

【実施例】次に実施例をあげて本発明の組成物を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0044】実施例1

熱可塑性ポリエステル樹脂(A)として固有粘度(フェノール/テトラクロロエタンが重量比で1/1である混合溶媒中、25℃で測定、以下同様)が0.65dl/gで十分に乾燥したポリエチレンテレフタレート(以下PETと記す)40.4重量%、官能基含有化合物(C)としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ株式会社製 エピコート828)を1.5重量%を配合し、リボンブレンダーで3分間攪拌混合し、ついでメラミン・シアヌル酸付加物(B)(平均粒径1 μ m、分子量255、窒素含有量49.4%、分解温度450℃)15重量%、リン系難燃剤としてレゾルシノールビス(ジ-2,6-キシルリル)ホスフェート(II)

(RBXP)(大八化学株式会社 PX-200)12重量%、カーボンブラック(E)として平均粒子径15nm、ジブチルフタレート吸油量が60ml/100gであるカーボンブラック(e-1)0.1重量%、酸化防止剤(テトラキスメチレン-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシナメートメタン)を1.0重量%を加えて3分間攪拌混合した。さらにガラス繊維

(F)として繊維長3mm、直径11 μ m、アミノシラン処理したガラス繊維を30重量%を加え、ペント式45mm ϕ 同方向2軸押出機を用いて、255~280℃で熔融混練し、ペレット化した。ガラス繊維はガラスフィー

ダーを用いて押出機の途中から添加した。

【0045】得られたペレットを140℃で4時間乾燥後、下記方法に従い、流動性、高温滞留時の粘度変化を測定した。また、射出成形機を用いて、シリンダー温度270℃、金型温度100℃にて試験片を作成の上、下記方法に従い、難燃性、機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性、耐トラッキング性、黒色性を評価した。結果を表1に示す。

【0046】＜難燃性＞UL-94規格に従って、厚さ1/16インチの難燃性を測定した。なお、難燃性評価結果におけるnot-VはUL-94規格不適合であることを示す。

【0047】＜機械的強度＞ASTM D-638に従

湿熱処理後の引張強度

引張強度保持率(%) = $\frac{\text{湿熱処理後の引張強度}}{\text{湿熱処理前引張強度}} \times 100$

湿熱処理前引張強度

【0052】＜流動性＞JIS K-7210に従って、280℃、予熱時間5分のB法フロー値を測定した。

【0053】＜高温滞留時の粘度変化＞JIS K-720

予熱時間15分のB法フロー

粘度変化率(%) = $\frac{\text{予熱時間15分のB法フロー}}{\text{予熱時間5分のB法フロー}} \times 100$

予熱時間5分のB法フロー

【0055】＜耐トラッキング性＞IEC-112に従って、0.1%塩化アンモニウム水溶液、20mm×20mm、厚さ3mmの比較トラッキング指数(CTI)を測定した。

【0056】＜黒色性＞色差計を用い、白色標準試料にて補正後、色見本(80mm×50mm、厚さ2mm)の色相を測定し、明度(L)をもって黒色性を評価した。

【0057】実施例2

実施例1において、レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート(RBXP)にかえてハイドロキノビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート(HqBXP)(大八化学株式会社製PX-201)を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0058】実施例3

実施例1において、レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート(RBXP)にかえてビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェート(BABCP)(大八化学株式会社製CR-741C)を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0059】実施例4

実施例1において、レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェート(RBXP)にかえてレゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート(RBPP)

(旭電化株式会社製 アデカスタブPFR)を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示

って、厚さ1/8インチの引張強度を測定した。

【0048】＜耐衝撃性＞ASTM D-256に従って、厚さ1/4インチ(ノッチ付き)のアイゾット衝撃強度を測定した。

【0049】＜耐熱性＞ASTM D-648に従って、厚さ1/4インチ、荷重1.82MPaのHDT(熱変形温度)を測定した。

【0050】＜耐湿性＞ASTM D-638に従って、湿熱処理(90℃、相対湿度100%RH、72時間)後の試験片の引張強度を測定し、以下の式に従って、引張強度保持率を求めた。

【0051】

210に従って、280℃、予熱時間5分および15分のB法フロー値を測定し、以下の式にしたがって、粘度変化率を求めた。

【0054】

す。

【0060】実施例5

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から40.2重量%に、カーボンブラック(e-1)の使用量を0.1重量%から0.3重量%にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0061】実施例6

実施例1において、カーボンブラックとして、平均粒径が15nm、ジブチルテレフタレート吸油量が120ml/100gのカーボンブラック(e-2)を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0062】実施例7

実施例1において、カーボンブラックとして、平均粒径が35nm、ジブチルテレフタレート吸油量が60ml/100gのカーボンブラック(e-3)を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示す。

【0063】実施例8

実施例1において、カーボンブラックを使用せずに、カーボンブラック50重量%とPET50重量%の混合物をベント式45mmφ同方向2軸押出機を用いて、260℃で熔融混練し、ペレット化して得たカーボンブラック含有PET樹脂を0.2重量%〔カーボンブラック(e-4)量に換算すると0.1重量%〕を使用し、PETの使用量を40.4重量%から40.3重量%に変えた

以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

【0064】実施例 9

実施例 1 において、PET の使用量を 40.4 重量% から 25.4 重量% に、メラミン・シアヌル酸付加物の使用量を 15 重量% から 30 重量% にそれぞれ変更した以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

【0065】実施例 10

実施例 1 において、PET の使用量を 40.4 重量% から 38.9 重量% に、エポキシ樹脂の使用量を 1.5 重量% から 3.0 重量% にそれぞれ変更した以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

【0066】実施例 11

実施例 1 において、PET の使用量を 40.4 重量% から 32.4 重量% に、レゾルシノールビス（ジ-2，6-キシルル）ホスフェートの使用量を 12 重量% から 20 重量% にそれぞれ変更した以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

【0067】実施例 12

メラミン・シアヌル酸付加物（B）と官能基含有化合物（C）とを高速攪拌ミキサーで 3 分間攪拌することによってメラミン・シアヌル酸付加物（B）を官能基含有化合物（C）で予め表面処理した後、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）、リン系難燃剤（D）、カーボンブラック（E）および酸化防止剤を配合し、リボンブレンダーで 3 分間攪拌混合し、ガラス繊維（F）をガラスフィダーを用いて押出機途中から添加した以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

【0068】実施例 13

実施例 1 において、PET を使用せずに固有粘度が 0.85 dl/g で十分に乾燥したポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT）を使用した以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 1 に示す。

【0069】

【表 1】

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
配合	(A) PET	40.4	40.4	40.4	40.4	40.2	40.4	40.4	40.3	25.4	38.9	32.4	40.4	
	PBT													40.4
	(B)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	30.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	(C)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	3.0	1.5	1.5	1.5
	(D)	RBKP	12.0			12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	20.0	12.0	12.0
		BqBKP		12.0										
		BABCP			12.0									
		RBPP				12.0								
	(E)	e-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3				0.1	0.1	0.1	0.1
		e-2					0.1							
		e-3						0.1						
		e-4							0.2					
	(F)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	酸化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
物性	UL-94 V	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	引張強度 (MPa)	140	142	140	136	140	143	138	139	134	1457	135	145	132
	180° 衝撃強度 (J/m)	87	89	90	76	79	83	81	88	67	88	89	95	87
	HDT (°C)	227	228	225	220	226	228	227	225	227	228	218	229	203
	耐湿性 (%)	87	93	90	84	88	87	86	88	85	91	83	98	92
	B 法フロー値 (10 ⁻⁴ cc/sec)	37	35	42	48	38	39	40	41	35	38	50	37	57
	粘度変化率 (%)	98	101	96	105	96	94	93	95	89	90	102	99	109
	CTI (V)	475	450	475	475	400	425	450	450	525	475	450	475	425
	比重	13.5	13.2	13.8	13.5	12.5	14.1	14.0	13.7	14.5	13.7	13.6	13.4	12.9

* 1 単位：重量%

【0070】比較例 1

実施例 1 において、メラミン・シアヌル酸付加物を使用せずに、PET の使用量を 40.4 重量% から 55.4 重量% にかえた以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 2 に示す。

【0071】比較例 2

実施例 1 において、エポキシ樹脂を使用せずに、PET の使用量を 40.4 重量% から 41.9 重量% にかえた以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 2 に示す。

す。

【0072】比較例 3

実施例 1 において、レゾルシノールビス（ジ-2，6-キシルル）ホスフェートを使用せずに、PET の使用量を 40.4 重量% から 52.4 重量% にかえた以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 2 に示す。

【0073】比較例 4

実施例 1 において、カーボンブラックを使用せずに、PET の使用量を 40.4 重量% から 40.5 重量% にか

えた以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0074】比較例5

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から40.0重量%に、カーボンブラックの使用量を0.1重量%から0.5重量%にそれぞれかえた以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0075】比較例6

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から39.5重量%に、カーボンブラックの使用量を0.1重量%から1.0重量%にそれぞれかえた以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0076】比較例7

実施例1において、カーボンブラックとして、平均粒径が0.3 μ m、ジブチルテレフタレート吸油量が60ml/100gのカーボンブラック(e-5)を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0077】比較例8

実施例1において、カーボンブラックとして、平均粒径が15nm、ジブチルテレフタレート吸油量が500ml/

100gのカーボンブラック(e-6)を使用した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0078】比較例9

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から15.4重量%に、メラミン・シアヌル酸付加物の使用量を15重量%から40重量%にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0079】比較例10

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から29.4重量%に、エポキシ樹脂の使用量を1.5重量%から12.5重量%にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0080】比較例11

実施例1において、PETの使用量を40.4重量%から17.4重量%に、レゾルシノールビス(ジ-2,6-キシリル)ホスフェートの使用量を12重量%から35重量%にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表2に示す。

【0081】

【表2】

比較例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
配合	(A)	55.4	41.9	52.4	40.5	40.0	39.5	40.4	15.4	29.4	17.4
	(B)		15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	40.0	15.0	15.0
	(C)	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	12.5	1.5
	(D) BBP	12.0	12.0		12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	35.0
	(E)	e-1	0.1	0.1	0.1		0.5	1.0		0.1	0.1
		e-5						0.1			
		e-6						0.1			
物性	(F)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	酸化防止剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	UL-94V	not-V	V-0	not-V	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-0	V-0
	引張強度(Npa)	151	87	153	140	138	139	142	111	114	101
	Isod衝撃強度(J/m)	96	41	95	77	79	80	71	44	45	31
	HDT(℃)	221	195	229	227	226	225	228	225	220	156
	耐湿性(%)	90	65	95	88	89	90	86	89	85	97
	B法フロー値(10 ⁻³ cc/sec)	58	42	8	38	39	41	40	36	27	29
	粘度変化率(%)	100	255	88	61	97	101	97	100	102	68
	CTI(V)	175	450	425	500	250	250	475	475	550	450
	L値	14.2	13.9	14.0	87.9	11.8	11.5	23.5	14.5	15.0	14.0
											14.1

*1 単位: 重量%

【0082】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、高度な難燃性、優れた機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性、

流動性、熱安定性、耐トラッキング性、黒色性を有するとともに高温で滞留させても粘度変化が起こりにくいため、電子・電気部品の用途に好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/14	K K F		C 0 8 K 7/14	K K F